

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002250228

WPI Acc No: 1979-49427B/197927

**Electrophotographic element prodn. by deposition of amorphous silicon -
in glow discharge chamber avoids hazards and gives effective prod.**

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: HIRAI Y; KOMATSU T; NAKAGAWA K; FUKUDA T; MISUMI T

Number of Countries: 006 Number of Patents: 027

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 2855718	A	19790628				197927 B	
GB 2013725	A	19790815				197933	
JP 54086341	A	19790709				197933	
JP 54099441	A	19790806				197937	
FR 2412874	A	19790824				197940	
US 4265991	A	19810505				198121	
FR 2487535	A	19820129				198209	
GB 2100759	A	19830106				198301	
GB 2102028	A	19830126				198304	
GB 2013725	B	19830223				198308	
JP 58028752	A	19830219				198313	
JP 58028753	A	19830219				198313	
JP 58032009	A	19830224				198314	
GB 2100759	B	19830608				198323	
GB 2102028	B	19830608				198323	
CA 1166505	A	19840501				198422	
US 4451547	A	19840529				198424	
US 4507375	A	19850326				198515	
JP 85035059	B	19850812				198536	
US 4552824	A	19851112				198548	
JP 86061101	B	19861224				198703	
DE 2855718	C	19900215				199007	
US 5576060	A	19961119	US 78971114 US 88214045 US 90449842 US 91695428 US 91782098 US 91795249 US 94351561 US 95448123 US 95487561	A	19781219 19880630 19900110 19910503 19911024 19911118 19941207 19950523 19950607		199701
US 5585149	A	19961217	US 78971114 US 80214045 US 82449842 US 85695428 US 85782098 US 91795249 US 94351561 US 95448123	A	19781219 19801208 19821215 19850128 19850930 19911118 19941207 19950523	199705	
US 5640663	A	19970617	US 78971114 US 88214045 US 90449842 US 91695428 US 91782098 US 91795249 US 94351561 US 95448123 US 95487560	A	19781219 19880630 19900110 19910503 19911024 19911118 19941207 19950523 19950607	199730	
US 5658703	A	19970819	US 78971114 US 80214045 US 82449842 US 85695428 US 85782098 US 91795249 US 94351561	A	19781219 19801208 19821215 19850128 19850930 19911118 19941207	199739	

US 5756250	A	19980526	US 95448123	A	19950523
			US 95483154	A	19950607
			US 78971114	A	19781219 199828
			US 80214045	A	19801208
			US 82449842	A	19821215
			US 85695428	A	19850128
			US 85782098	A	19850930
			US 91795249	A	19911118
			US 94351561	A	19941207
			US 95448123	A	19950523
			US 95484910	A	19950607

Priority Applications (No Type Date): JP 785958 A 19780123; JP 77154629 A
19771222

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
US 5576060	A	23	C23C-016/00	Div ex application US 78971114 Div ex application US 88214045 Cont of application US 90449842 Div ex application US 91695428 Cont of application US 91782098 Cont of application US 91795249 Cont of application US 94351561 Div ex application US 95448123 Div ex patent US 4265991 Cont of patent US 5257316
US 5585149	A	21	B05D-003/06	Div ex application US 78971114 Div ex application US 80214045 Cont of application US 82449842 Div ex application US 85695428 Cont of application US 85782098 Cont of application US 91795249 Cont of application US 94351561 Div ex patent US 4265991 Div ex patent US 4451547 Div ex patent US 4552824
US 5640663	A	22	G03G-021/00	Div ex application US 78971114 Div ex application US 88214045 Cont of application US 90449842 Div ex application US 91695428 Cont of application US 91782098 Cont of application US 91795249 Cont of application US 94351561 Div ex application US 95448123 Div ex patent US 4265991 Cont of patent US 5257316 Div ex patent US 5585149
US 5658703	A	21	G03G-005/085	Div ex application US 78971114 Div ex application US 80214045 Cont of application US 82449842 Div ex application US 85695428 Cont of application US 85782098 Cont of application US 91795249 Cont of application US 94351561 Div ex application US 95448123 Div ex patent US 4265991 Div ex patent US 4451547 Div ex patent US 4552824 Div ex patent US 5585149
US 5756250	A		G03G-013/22	Div ex application US 78971114 Div ex application US 80214045 Cont of application US 82449842 Div ex application US 85695428 Cont of application US 85782098 Cont of application US 91795249 Cont of application US 94351561 Div ex application US 95448123

Div ex patent US 4265991
Div ex patent US 4451547
Div ex patent US 4552824
Div ex patent US 5585149

Abstract (Basic): DE 2855718 A

Prod'n. of a light-sensitive element for electrophotography is effected by heating a substrate to 50-350 degrees C in an evacuated chamber contg. Si and/or a Si cpd., then introducing a gaseous H cpd., ionising the gas by an electric discharge and depositing a photoconductive amorphous Si film of a certain thickness on the substrate at a rate of 0.05-10 nm/s, whilst the temp. of the substrate is increased from the initial temp.

~~Under suitable conditions, an a-Si film fit for electro-photographic purposes can be produced. The material is not harmful to man or other organisms, does not cause environmental pollution and is resistant to moisture and heat. It has constant electrophotographic properties in any environment, has high resistance to fatigue and corona discharge and gives high quality, contrasty, sharp images with high resolution. It has high sensitivity over almost the entire visible light range and a rapid response. It is resistant to abrasion and solvents and cleans well.~~

Abstract (Equivalent): US 5658703 A

An image-forming member for electrophotography comprising: a substrate for electrophotography and a photoconductive layer comprising amorphous silicon formed on the substrate, where the photoconductive layer contains 10 to 40 atomic percent of hydrogen atoms and an impurity for controlling conductivity type which is selected based on positive or negative polarity of an electrostatic image to be formed, and where the content of the impurity is varied in the layer thickness direction.

Dwg. 0/5

US 5640663 A

In an apparatus for electrophotography which is capable of charging in the dark an image-forming member for electrophotography, irradiating the charged image-forming member with a light to form an electrostatic image, developing a surface of the light-irradiated image-forming member to form a toner image, transferring the toner image formed on the surface of the image-forming member and cleaning the surface of the image-forming member after transferring the toner image, the improvement which comprises:

(a) an image-forming member for electrophotography comprising a substrate for electrophotography and a photoconductive layer formed on the substrate comprising amorphous silicon containing 10 to 40 atomic percent of hydrogen atoms and having photoconductivity; and

(b) a blade which is provided at a position suitable for cleaning a toner on the surface of the image-forming member.

Dwg. 6/6

US 5585149 A

Chemical vapor deposition, wherein a photoconductive layer of amorphous silicon and containing 10 to 40 atomic percent hydrogen to provide a dark resistance and an SN ratio suitable for use as an image-forming member for electrophotography is formed on a cylindrical substrate in a deposition chamber, comprises: (a) supplying a deposition gas including a silane gas of a higher order than monosilane to a region adjacent a deposition surface of the substrate; (b) applying an excitation energy to the deposition gas for depositing amorphous hydrogenated silicon on the deposition surface at a deposition rate of 0.5 to 100 Angstrom /sec for a period of time sufficient to form the photoconductive layer while simultaneously rotating the substrate; (c) changing the substrate temperature during the deposition of the photoconductive layer in order to obtain desired electrical and optical properties of the layer; (d) maintaining an internal pressure of the deposition chamber at a reduced pressure of 0.075 to 3 Torr during the deposition process; and (e) after the photoconductive layer is formed, maintaining the photoconductive layer under the reduced pressure in the deposition chamber until the

temperature of the substrate drops below the photoconductive layer forming temperature.

Dwg.5/5

US 5576060 A

Prodn. of an amorphous silicon film comprising not more than 40 atomic % of hydrogen atoms and an impurity for controlling conductivity, comprising: introducing a gas contg. silicon atoms and a gas contg. the impurity for controlling conductivity into a film-forming space, where the concentration of the gas contg. the impurity is controlled during film formation to vary the content of the impurity in the thickness direction of the amorphous silicon film.

Dwg.3/5

Title Terms: ELECTROPHOTOGRAPHIC; ELEMENT; PRODUCE; DEPOSIT; AMORPHOUS; SILICON; GLOW; DISCHARGE; CHAMBER; AVOID; HAZARD; EFFECT; PRODUCT

Derwent Class: G08; P42; P84; S06; U12

International Patent Class (Main): B05D-003/06; C23C-016/00; G03G-005/085; G03G-013/22; G03G-021/00

International Patent Class (Additional): C23B-013/02; C23C-014/14; G03C-005/08; G03G-005/00; G03G-005/04

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-E04; G06-F07

3. 采明の詳細な説明

本説明は、電子ビーム感光体に関する。

従来、電子写真感光体の光導電層を構成する光導電材料としては、Se, CdS, ZnO 等の無

用光導電材料やポリ-*N*-ヒミルカルバゾール

(PVK)、トリニトロフルオレノン(TNF)等の有機光導電材料(OPC)が一般的に使用されている。

而乍ら、これ等の光導電材料を使用する電子写真感光体に於いては、未だ諸々の解決され得る可き点があつて、ある程度の条件緩和をして、個々の状況に応じて各々適当な電子写真感光体が使用されているのが実情である。

例えば、Se を光導電層形成材料とする電子写真感光体は、Se 単独では、その分光感度領域が狭いので Te や As を添加して分光感度領域を拡張する。

際、光導電層表面は直に磨耗されるために、その一部が削り取られ、現像剤中に混入したり、復写機内に飛散したり、復写画像中に混入したりして、人体に接触する原因を生む。

又、Se系光導電層は、その表面がコロナ放電に、連続的に多数回擦返し晒されると、層の表面付近が結晶化又は酸化を起して光導電層の電気的特性の劣化を招く場合が少なくない。或いは又、光導電層表面が露呈していると、静電荷の可視化（現像）に因し、液体現像剤を使用する場合、その溶剤と接触する為に耐溶剤性（耐液現性）に困れることことが要求されるが、この点に於いて、Se系光導電層は必ずしも満足しているとは断言し難い。

目を避けることが叶はれている。

而乍ら、この な、Te や A₁ を含む Se 系半導電層を有する電子写真感光体は、確かに分光感度領域は改良されるが、光強度が大きくなると感光性が著しく悪化する。

複写画像の画質濃度の低下やバタクタランドの
汚れ（カブリ）を生じたり、又、引抜き他の原
稿をコピーすると前の原稿の画像が残像として
複写される（ゴースト現象）等の欠点を有して
いる。

而も、Se, 砷にAs, Teは人体に対して極めて有害な物質であるので、製造時に於いて、人体への接触がない様な製造装置を使用する工夫が必要であって、装置への資本投下が著しく大きい。更には、製造後に於いても、光導電層が露呈していると、クリーニング等の処理を受ける

の表面を、所謂保護層や電気絕縁層等と称される表面被覆層で覆うことが提案されている。

而乍ら、これ等の改良に關しても、光導電層と表面接觸層との接着性、電氣的接觸性及び表面接觸層に要求される電氣的特性や表面性の点において充分なる解決が成されるとは云い難いのが現情である。

又、別には、Se系光導電層は、通常の場合
真空蒸着によって形成されるので、その為の装
備への莫ししい資本投下を必要とし且つ所要の光
導電特性を有する光導電層を再現性良く得る為
には、蒸着温度、蒸着基板温度、真空度、蒸着
速度、冷却速度等の各種の製造パラメータを
厳密に調整する必要がある。更に、表面被覆層
は、光導電層表面に、フィルム状のものを接着
させるか、又は表面被覆層形成材

料を盛りして形成される為に、先導冠を形成する為の歯冠とは別の歯冠を設置する必要がある為、歯冠品質の高い所が多いため、昨今の歯を直接形成技術においては益だろしくない。

又、Se 系先導冠は、電子写真感光体の先導冠としての高品質性を保有する為に、アモルファス状態に形成されるが、Se の結晶化が約650と極めて低い温度で起る為に、製造後の取扱い中に又は使用中に於ける回転温度や温度形成プロセス中の他の部材との接触による熱効果の影響を多分に受けて結晶化現象を起し、高品質の低下を招き易いという耐久性上にも欠点がある。

一方、ZnO、CdS 等を先導冠形成材料として使用する電子写真感光体は、その先導冠が ZnO や CdS 等の先導冠材料粒子を適当な樹脂結合剤中に均一に分散して形成されている。この

に均一に分散されて形成されている特殊性の為に、先導冠の口氣的及び充填的特性や物理的化学的特性を決定するパラメーターが多く、かかるパラメーターを確実に調整しなければ所望の特性を有する先導冠を充填性良く形成することが出来ず、歩留りの低下を招き仕業性に欠けるという欠点がある。

又、バインダー系先導冠は分散系という特殊性故に、冠全体がポーラスになってしまい、その為に温湿度依存性が強く、多湿環境中で使用すると口氣的特性の劣化を来たし、品質の良否が得られなくなる場合が少くない。更には、先導冠のポーラス性は、歯冠の隙間の歯肉の冠内への侵入を招致し、口氣性、クリーニング性が低下するばかりか飲用不能を招く原因ともなり、歯肉、口内用の歯を切開する

所用バインダー・系先導冠を有する電子写真感光体は、Se 系先導冠を有する電子写真感光体に比べて製造上に於いて有利である、此の製造コストの低下を計ることが出来る。即ち、バインダー系先導冠は、ZnO や CdS の粒子と適当な樹脂結合剤とを適当な溶剤を用いて混ぜて調合した液状液を適当な感光体上に、ドクターブレード法、ディッピング法等の適宜方法で液状化させるだけで形成することが出来るので、Se 系先導冠を有する電子写真感光体に比べて製造工程にそれ程の日本投下をする必要がないばかりか、製造法自体も簡便且つ容易である。

而乍ら、バインダー系先導冠は、基本的に構成材料が先導冠材料と樹脂結合剤の二成分系であるし、且つ先導冠材料粒子が樹脂結合剤中

に均一に分散されて形成されている特殊性の為に、先導冠の口氣的及び充填的特性や物理的化学的特性を決定するパラメーターが多く、かかるパラメーターを確実に調整しなければ所望の特性を有する先導冠を充填性良く形成することが出来ず、歩留りの低下を招き仕業性に欠けるという欠点がある。

而乍ら、この表面被覆層を設ける改良も、先導冠のポーラス性に起因する先導冠表面の凹凸性故に、その表面が均一にならず、先導冠と表面被覆層との接着性及び口氣的経絡性の良好な状態を保つ事が仲々困難であるという欠点が存する。

又、CdS を使用する場合には、CdS 自体の人体への影響がある為に、製造時及び使用時に於いて、人体に接觸したり、或いは開封後直後に飛散したりすることのない扱いにする必要がある。

殆んどないが、ZnO バインダー系光導電層は光
感度が低く、分光感度領域が狭く、光吸收率が著
しい、光応答性が遅い等の欠点を有している。

又、最近注目されている PVK や TNF 等の有機
光導電材料を使用する電子写真感光体において

は、表面が導電処理されたポリエチレンテレフ
タレート等の適当な支持体上に PVK や TNF 等の
有機光導電材料の塗膜を形成するだけで光導電
層を形成出来るという製造上における利点及び
焼

可燃性に長けた電子写真感光体が製造出来ると
いう利点を有するものであるが、他方において、
耐湿性、耐コロナイオン性、クリーニング性に
欠け、又、光感度が低い、分光感度領域が狭く
且つ短波長側に片寄っている等の欠点を有し、
極限された範囲でしか用途に供されていない。
然も、これ等の有機光導電材料の中には発色性

質の良いものもあるものもある等、人体に対して
全く無害であるという保証がなされていない。

この様に、電子写真感光体の光導電層形成材
料として従来から用いられている光導電材料を

使用した電子写真感光体は、利点と欠点を併せ持つ

為に、ある程度、製造条件及び使用条件を
緩和して、各々の用途に合う適当な電子写真感
光体を各々に選択して実用に供しているのが現
状である。

本発明は、上記の諸点に鑑み成されたもので
製造時に於いては、装置のクローズドシステム
化が容易に出来るので、人体に対する悪影響を
避け得ることが出来、又、一端製造されたものは
使用上に難し、人体ばかりかその他の生物、
更には自然環境に対して影響がなく無公害であ
って、耐熱性、耐湿性に優れ、電子写真特性が

11

成することによって達成される。

-Si 層は、開発初期のころは、その製造法
や製造条件によって、その構造が左右される為
に種々の電気的特性・光学的特性を示し、再現
性の点に大きな問題を抱えていた。例えば、初
期に於いて、真空蒸着法やスパッタリング法
で形成された -Si 層は、ポイド等の欠陥を多
量に含んでいて、その為に電気的性質も光学的
性質も大きく影響を受け、基礎物性の研究材料
としてもそれ程注目されてはいなかった。而乍ら、アモルフ
スでは P-N 接合が不可能とされていたのが、
-Si に於いて、1976年初頭にアモルフス
としては初めて P-N 接合が実現し得るという
報告 (Applid Physics Letter; Vol 28, N2,
14 January 1976) が成され以来、大きな関

當時安定していて、殆んど使用環境に限定を受
けない全環境型であり、耐光度、耐コロナイ
オン性に著しく長け、繰返し使用に際しても劣
化現象を起さない電子写真感光体を提供する
ことを主たる目的とする。

本発明の他の目的は、感度が高く、ハーフト
ーンが鮮明に出て且つ解像度の高い、高品質画
像を得る事が容易に出来る電子写真感光体を提
供することである。

本発明のもう一つの目的は、光感度が高く且
つ分光感度領域が略々全可視光域を覆っていて
広範囲であって光応答性も速く、且つ耐摩耗性、
クリーニング性、耐溶剤性に優れた電子写真感
光体を提供することである。

本発明の所期の目的は光導電層を主にアモル

就是 $10^8 \sim 10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ の程度が要求される。

心が負められ、以降上記の不純物のドーピングによってホール電位が得られることに加えて高品質シリコン（ c-Si と略記する）では非常に弱いルミネセンスが n-Si では効率で強制されるという点から、主として太陽電池への応用に研究開発力が注がれて来ている。

この如に、これまで報告されている n-Si 頭は、太陽電池用として開発されたものであるので、その電気的特性・光学的特性の点に於いて、電子写真感光体の先導電極としては使用し得えないのが実情である。即ち、太陽電池は、太陽エネルギーを電流の形に変換して取り出すので、SN比が良くて、効率良く電流を取り出すには、 n-Si 頭の抵抗は小さくなければならぬが、余り抵抗が少過ぎると光吸收度が低下し、SN比が悪くなるので、その特性の一つとしての抵抗

適用するのではなく使用し得ない。

又、電子写真感光体の先導電極形成材料としては、明抵抗（光照射時の抵抗）が暗抵抗に比べて2~4倍程度小さいことが要求されるが、従来、報告されている n-Si 頭では約々2倍程度であるので、この点に於いても従来の n-Si 頭では、その特性を充分に足し得る先導電極とは成り得なかつた。

又、別には、これまでの n-Si 頭に関する報告では、暗抵抗を増大させると光吸收度が低下し、例えば、暗抵抗が $\approx 10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ の n-Si 頭では

15

光抵抗も同程度の値を示すことが示されているが、この点に於いても、従来の n-Si 頭は電子写真感光体の先導電極とは成り得なかつた、更に、電子写真感光体の先導電極として要求される上記以外の他の条件、例えば、耐酸性、耐溶剤性、耐光強度性、耐湿性、耐熱性、耐腐蝕性、クリーニング性等の点に於いては、従来全く未知数であった。

本発明は、 n-Si 頭で電子写真感光体の先導電極への応用という観点から臨機的に検討研究が放時を経た結果 n-Si でもある特定の n-Si であれば、電子写真感光体の先導電極形成材料として充分使用し得るばかりでなく、従来の電子写真感光体の先導電極形成材料と比べてみてても殆どの点に於いて優めて優秀していることを見出した点に因つてゐる。

本発明の電子写真感光体の最も代表的な構成例が第1図及び第2図に示される。第1図に示される電子写真感光体1は、支持体2、主に n-Si から成る先導電極3から構成され、先導電極3は側面形成面となる自由表面4を有している。

支持体2としては、導電性でも電気絕縁性であつても良い。導電性支持体としては、例えば、ステンレス、Al、Cr、Mo、Au、Ir、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pd 等の金属又はこれらの合金が挙げられる。電気絕縁性支持体としては、ポリエチレン、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリステレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルム又はシート、ガラス、セラミック、低導電率が適用される。これらの電気绝缘性支持体は、導電

には少なくともその一方の表面を均一処理されるのが望ましい。

例えば、ガラスであれば、 In_2O_3 、 SnO_2 等の表面が均一処理され、又はポリエチレン、アルミニウム等の合成樹脂フィルムであれば、 Al 、 Ag 、 Pb 、 Zn 、 Ni 、 Au 等の金属で真空蒸着処理し、又は前記金属でラミネート処理して、その表面が均一処理される。支持体の形状としては、円筒状、ベルト状、板状等、任意の形状とし得、所望によって、その形状は決定されるが、逆説的である場合には、無効ベルト状又は円筒状とするのが望ましい。支持体の厚さは、所望通りの電子写真感光体が形成される範囲内で決定されるが、電子写真感光体として可操作性が要求される場合には、支持体としての性能が充分発揮される範囲内であれば、可能限り薄くされ

る。

-Si系光導電層3は、その暗抵抗が、電子写真感光体の光導電層に要求される値を満足する、例えば、Hをドーピングして創成される。-Si系光導電層3へのHのドーピングは、光導電層3を形成する際、装置室内に SiH_4 、 SiH_2 等の化合物の形で導入した後熱分解、グロー放電分解等の方法によって、それ等の化合物を分解して、-Si層中に、層の成長に併せてドーピングしても良いし、又、イオンインプランティング法でドーピングしても良い。

本発明者等の知見によれば、-Si系光導電層3中へのHのドーピング量は、形成された-Si層がエアロソル状の半導電層として機能すれ

る。而乍ら、この組合せ、支持体の側面上及び側面に上、電極的性質等の点から、過量は、10%以上とされる。

-Si系光導電層3は、支持体2上に、グローフ放電法、スピーターリング法、イオンインプランティング法等によって形成される。これらの製造法は、製造条件、設備資本投下の負荷程度、製造規模、製造される電子写真感光体に所望される電子写真特性等の要因によって適宜選択されて採用されるが、所望する電子写真特性を有する電子写真感光体を製造する為の制御が比較的容易である、特性を制御する為に-Si層中に不純物を導入するのに、凹版型でD族又はY族の不純物を導入することが出来る等の利点からグロー放電法が好適に採用される。更に、本発明においては、グロー放電法とスピーターリング法等によることによって、

得るか否かを左右する大きな要因の一つであって極めて直観であることが判明している。

本発明に於いて、形成される-Si層が電子写真感光体の光導電層として充分適用させ得るには、-Si層中にドーピングされるHの量は通常の場合10~40 atomic%好適には15~30 atomic%とされるのが望ましい。-Si層中のHのドーピング量が上記の数値範囲に限定される理由の実験的資料は今の所、明確にされておらず推論の域を出ない。而乍ら、我々の実験結果から、上記数値範囲外のHのドーピング量では、例えば、電子写真感光体の光導電層としては暗抵抗が低く過ぎる、充電度が極めて低い又は場合によっては、充電度が殆んど認められない、充電耐によるキャリアーの増加が

不純物のドーピングも見てて B_2H_6 , PH_3 等のガスを導入してやれば良い。

$n-Si$ 領中にドーピングする H の量を調節するには、高圧蒸気回路又は H_2 及び H をドーピングする為に使用される出発物質の出口系内へ導入する口を開閉してやれば良い。又には、 $n-Si$ 領を形成した後に、該領を活性化した水素ガス気中に晒しても良い。又、この時 $n-Si$ 領を結晶化回路以下で加热するのも一つの方法である。

$n-Si$ 領は、先にも述べた如く、製造時の不純物のドーピングによって真性にし得、又その伝導型を制御することが出来るので、電子卒業は充体に導電性を形成する際の被覆の極性を Θ Θ 任意に選択し得るという利点を有する。

この利点は、従来の、例えば、Se 系光導電層であると、層を形成する際の、例えば、蒸気回路

24

の設置箇内にいるのが必須条件であることが付けられている。 $p-Si$ 領中に H をドーピングするには、例えば、グロー放電法によって、 $n-Si$ 領を形成する場合には、 $n-Si$ を形成する出発物質が SiH_4 , Si_2H_6 等の水素化物を使用するので、 SiH_4 , Si_2H_6 等の水素化物が分解して $n-Si$ 領が形成される際、H は自動的に領中にドーピングされるが、H の領中へのドーピングを一層効率良く行なうには、 $n-Si$ 領を形成する際に、グロー放電を行なう系内に H_2 ガスを導入してやれば良い。

スパッターリング法による場合には Ar 等の不活性ガス又はこれ等のガスをベースとした混合ガス等の気中で Si をターゲットとしてスパッターリングを行なう際に H_2 ガスを導入してやるか又は SiH_4 , Si_2H_6 等の水素化硅素ガス、又いは、

23

度、不純物の濃度やそのドーピング量等の製造条件の如何によっても P 型か又は初々真性型 (i 型) が出来る程度であり、而も P 型を形成するにも基板温度の制御を厳密に行なう必要があるというのに比べて確かに簡っており好都合である。

$n-Si$ 領中にドーピングされる不純物としては、 $n-Si$ 領を P 型にするには、周期律表第Ⅴ族 A の元素、例えば、B, Al, Ga, In, Tl 等が好適なものとして挙げられ、n 型にする場合には、周期律表第Ⅳ族 A の元素、例えば、N, P, As, Sb, Bi 等が好適なものとして挙げられる。これらの不純物は、 $n-Si$ 領中に含有される量が ppm オーダーであるので、光導電層を構成する主な物質その公害性に注意を払う必要はないが、出来る限り公害性のないものを使用

するのが好ましい。この様な観点からすれば、形成される $n-Si$ 系光導電層の電気的・光学的特性を加味して、例えば、B, As, P, Sb 等が優遇である。

$n-Si$ 領中にドーピングされる不純物の量は、所望される電気的・光学的特性に応じて適宜決定されるが、周期律表第Ⅴ族 A の不純物の場合には、通常 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ atomic %, 好適には $10^{-5} \sim 10^{-4}$ atomic %, 周期律表第Ⅳ族 A の不純物の場合には、通常 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ atomic %, 好適には $10^{-5} \sim 10^{-7}$ atomic % とされるのが好ましい。

これ等不純物の $n-Si$ 領中へのドーピング方法は、 $n-Si$ 領を形成する際に採用される製造法によって各自異なりるのであって、具体的には、以降の説明又は実例において詳述される。

第 1 図に示される電子卒業は充体の如き。 $n-Si$

25

系光導電層3が自由表面4を有し、該自由表面4に、静電形成用の荷電処理が施される電子写真感光体においては、 α -Si系光導電層3と支持体2との間に、静電形成の際の荷電処理時に支持体2側からのキャリアーの注入を阻止する動きのある障壁層を設けるのが一層好ましいものである。この様な動きのある障壁層を形成する材料としては、選択される支持体の種類及び形成される α -Si系光導電層の電気的特性に応じて適宜選択されて適当なものが使用される。その様な障壁層形成材料としては、例えば、Au、Ir、Pt、Rh、Pd、Mo等であり、支持体としては、例えば、障壁層形成材料がAuの場合には、Al等が好適なものとして挙げられる。

α -Si系光導電層の層厚としては、所望される電子写真特性及び使用条件、例えば、可視性

的特性、例えば、ある程度以上の抵抗を有すること、液体現像法を採用する場合には、耐溶剤性に優れていること、更には反射防止層を形成する条件内で、既に形成されている α -Si系光導電層の特性を低下させない事等の条件が要求される。

更に又、反射防止を効果的にするには、簡単な光学的計算から分かる様に反射防止層形成材料を、その屈折率が、 α -Si層の屈折率と空気との屈折率との間に在る様に選択すると良い。又、その層厚は $\lambda/4n$ 又は、その整数倍とすると良いが、反射防止層自体の光吸収を考えると $\lambda/4n$ とするのが最適である。

(但し、 n は α -Si層の屈折率、 λ は露光光の波長である。)

が要求されか否か等に応じて適宜決定されるものであるが、通常の場合 $5\sim 8\mu$ 、好適には $10\sim 70\mu$ 、最適には $10\sim 50\mu$ とされるのが望ましい。

第1図に示す如き、 α -Si系光導電層表面が露出している層構成の電子写真感光体においては、 α -Si層の屈折率が約3.35と比較的大きいので、従来の光導電層と較べて、露光の際、光導電層表面で光反射が起り易く、従って、光導電層に吸収される光量の割合が低下し、光損失率が大きくなる。この光損失を出来る限り減少させるには、 α -Si系光導電層上に反射防止層を設けると良い。

反射防止層の形成材料としては、 α -Si系光導電層に悪影響を与えないこと及び反射防止特性に優れているという条件の他に、更に電子写

層の層厚は、露光光の波長が略々可視光の波長域にあるものとして、 $25\sim 60\mu$ とされるのが好適である。

本発明に於いて、反射防止層形成材料として有効に使用されるものとしては、例えば、 MgF_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnS 、 CeO_2 、 CeF_3 、 SiO_2 、 SiO 、 Ta_2O_5 、 AlF_3 、 $3NxF$ 等の無機化合物や無機酸化物、或いはポリ塩化ビニル、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、堿化ビニリデン、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、酢酸セルロース等の有機化合物が挙げられる。

第1図に示される電子写真感光体1は、 α -Si系光導電層3が自由表面4を有する構成のものであるが、 α -Si系光導電層3表面上には従来のある様の電子写真感光体の様に、保護層や電

その如き表面被覆層を有する電子写真感光体が
第2図に示されぶ。

第2図に示される電子写真感光体とは、⁵。-Si系光導電面上に表面被覆層を有する点以外は、
構成上において、第1図に示される電子写真感光体¹と本質的に異なるものではないが、表面
被覆層⁸に要求される特性は、適用する電子写
真プロセスによって各自異なる。即ち、例えば、
特公昭42-23910号公開、同43-24748号公開
に記載されている如き電子写真プロセスを適用
すのであれば、表面被覆層⁸は、電気的遮蔽性
であって、表面処理を受けた原の導電荷保持
能が充分あって、ある程度以上の取みがあるこ
とが要求されるが、例えばカーネソンプロセス
の如き電子写真プロセスを適用するのであれば、
導電性形成層の明暗の位置は非常に小さいこと
³⁶

ポリブテン、ポリビニルブチラール、ポリウレ
タン等の合成樹脂、シアセテート、トリアセテ
ート等のセルロース誘導体等が挙げられる。こ
れ等の合成樹脂又はセルロース誘導体は、フ
ルム状とされて。-Si系光導電面上に貼合され
ても良く、又、^{それ等の}、⁵、⁶、⁷、⁸、⁹、¹⁰、¹¹、¹²、¹³、¹⁴、¹⁵、¹⁶、¹⁷、¹⁸、¹⁹、²⁰、²¹、²²、²³、²⁴、²⁵、²⁶、²⁷、²⁸、²⁹、³⁰、³¹、³²、³³、³⁴、³⁵、³⁶、³⁷、³⁸、³⁹、⁴⁰、⁴¹、⁴²、⁴³、⁴⁴、⁴⁵、⁴⁶、⁴⁷、⁴⁸、⁴⁹、⁵⁰、⁵¹、⁵²、⁵³、⁵⁴、⁵⁵、⁵⁶、⁵⁷、⁵⁸、⁵⁹、⁶⁰、⁶¹、⁶²、⁶³、⁶⁴、⁶⁵、⁶⁶、⁶⁷、⁶⁸、⁶⁹、⁷⁰、⁷¹、⁷²、⁷³、⁷⁴、⁷⁵、⁷⁶、⁷⁷、⁷⁸、⁷⁹、⁸⁰、⁸¹、⁸²、⁸³、⁸⁴、⁸⁵、⁸⁶、⁸⁷、⁸⁸、⁸⁹、⁹⁰、⁹¹、⁹²、⁹³、⁹⁴、⁹⁵、⁹⁶、⁹⁷、⁹⁸、⁹⁹、¹⁰⁰、¹⁰¹、¹⁰²、¹⁰³、¹⁰⁴、¹⁰⁵、¹⁰⁶、¹⁰⁷、¹⁰⁸、¹⁰⁹、¹¹⁰、¹¹¹、¹¹²、¹¹³、¹¹⁴、¹¹⁵、¹¹⁶、¹¹⁷、¹¹⁸、¹¹⁹、¹²⁰、¹²¹、¹²²、¹²³、¹²⁴、¹²⁵、¹²⁶、¹²⁷、¹²⁸、¹²⁹、¹³⁰、¹³¹、¹³²、¹³³、¹³⁴、¹³⁵、¹³⁶、¹³⁷、¹³⁸、¹³⁹、¹⁴⁰、¹⁴¹、¹⁴²、¹⁴³、¹⁴⁴、¹⁴⁵、¹⁴⁶、¹⁴⁷、¹⁴⁸、¹⁴⁹、¹⁵⁰、¹⁵¹、¹⁵²、¹⁵³、¹⁵⁴、¹⁵⁵、¹⁵⁶、¹⁵⁷、¹⁵⁸、¹⁵⁹、¹⁶⁰、¹⁶¹、¹⁶²、¹⁶³、¹⁶⁴、¹⁶⁵、¹⁶⁶、¹⁶⁷、¹⁶⁸、¹⁶⁹、¹⁷⁰、¹⁷¹、¹⁷²、¹⁷³、¹⁷⁴、¹⁷⁵、¹⁷⁶、¹⁷⁷、¹⁷⁸、¹⁷⁹、¹⁸⁰、¹⁸¹、¹⁸²、¹⁸³、¹⁸⁴、¹⁸⁵、¹⁸⁶、¹⁸⁷、¹⁸⁸、¹⁸⁹、¹⁹⁰、¹⁹¹、¹⁹²、¹⁹³、¹⁹⁴、¹⁹⁵、¹⁹⁶、¹⁹⁷、¹⁹⁸、¹⁹⁹、²⁰⁰、²⁰¹、²⁰²、²⁰³、²⁰⁴、²⁰⁵、²⁰⁶、²⁰⁷、²⁰⁸、²⁰⁹、²¹⁰、²¹¹、²¹²、²¹³、²¹⁴、²¹⁵、²¹⁶、²¹⁷、²¹⁸、²¹⁹、²²⁰、²²¹、²²²、²²³、²²⁴、²²⁵、²²⁶、²²⁷、²²⁸、²²⁹、²³⁰、²³¹、²³²、²³³、²³⁴、²³⁵、²³⁶、²³⁷、²³⁸、²³⁹、²⁴⁰、²⁴¹、²⁴²、²⁴³、²⁴⁴、²⁴⁵、²⁴⁶、²⁴⁷、²⁴⁸、²⁴⁹、²⁵⁰、²⁵¹、²⁵²、²⁵³、²⁵⁴、²⁵⁵、²⁵⁶、²⁵⁷、²⁵⁸、²⁵⁹、²⁶⁰、²⁶¹、²⁶²、²⁶³、²⁶⁴、²⁶⁵、²⁶⁶、²⁶⁷、²⁶⁸、²⁶⁹、²⁷⁰、²⁷¹、²⁷²、²⁷³、²⁷⁴、²⁷⁵、²⁷⁶、²⁷⁷、²⁷⁸、²⁷⁹、²⁸⁰、²⁸¹、²⁸²、²⁸³、²⁸⁴、²⁸⁵、²⁸⁶、²⁸⁷、²⁸⁸、²⁸⁹、²⁹⁰、²⁹¹、²⁹²、²⁹³、²⁹⁴、²⁹⁵、²⁹⁶、²⁹⁷、²⁹⁸、²⁹⁹、³⁰⁰、³⁰¹、³⁰²、³⁰³、³⁰⁴、³⁰⁵、³⁰⁶、³⁰⁷、³⁰⁸、³⁰⁹、³¹⁰、³¹¹、³¹²、³¹³、³¹⁴、³¹⁵、³¹⁶、³¹⁷、³¹⁸、³¹⁹、³²⁰、³²¹、³²²、³²³、³²⁴、³²⁵、³²⁶、³²⁷、³²⁸、³²⁹、³³⁰、³³¹、³³²、³³³、³³⁴、³³⁵、³³⁶、³³⁷、³³⁸、³³⁹、³⁴⁰、³⁴¹、³⁴²、³⁴³、³⁴⁴、³⁴⁵、³⁴⁶、³⁴⁷、³⁴⁸、³⁴⁹、³⁵⁰、³⁵¹、³⁵²、³⁵³、³⁵⁴、³⁵⁵、³⁵⁶、³⁵⁷、³⁵⁸、³⁵⁹、³⁶⁰、³⁶¹、³⁶²、³⁶³、³⁶⁴、³⁶⁵、³⁶⁶、³⁶⁷、³⁶⁸、³⁶⁹、³⁷⁰、³⁷¹、³⁷²、³⁷³、³⁷⁴、³⁷⁵、³⁷⁶、³⁷⁷、³⁷⁸、³⁷⁹、³⁸⁰、³⁸¹、³⁸²、³⁸³、³⁸⁴、³⁸⁵、³⁸⁶、³⁸⁷、³⁸⁸、³⁸⁹、³⁹⁰、³⁹¹、³⁹²、³⁹³、³⁹⁴、³⁹⁵、³⁹⁶、³⁹⁷、³⁹⁸、³⁹⁹、⁴⁰⁰、⁴⁰¹、⁴⁰²、⁴⁰³、⁴⁰⁴、⁴⁰⁵、⁴⁰⁶、⁴⁰⁷、⁴⁰⁸、⁴⁰⁹、⁴¹⁰、⁴¹¹、⁴¹²、⁴¹³、⁴¹⁴、⁴¹⁵、⁴¹⁶、⁴¹⁷、⁴¹⁸、⁴¹⁹、⁴²⁰、⁴²¹、⁴²²、⁴²³、⁴²⁴、⁴²⁵、⁴²⁶、⁴²⁷、⁴²⁸、⁴²⁹、⁴³⁰、⁴³¹、⁴³²、⁴³³、⁴³⁴、⁴³⁵、⁴³⁶、⁴³⁷、⁴³⁸、⁴³⁹、⁴⁴⁰、⁴⁴¹、⁴⁴²、⁴⁴³、⁴⁴⁴、⁴⁴⁵、⁴⁴⁶、⁴⁴⁷、⁴⁴⁸、⁴⁴⁹、⁴⁵⁰、⁴⁵¹、⁴⁵²、⁴⁵³、⁴⁵⁴、⁴⁵⁵、⁴⁵⁶、⁴⁵⁷、⁴⁵⁸、⁴⁵⁹、⁴⁶⁰、⁴⁶¹、⁴⁶²、⁴⁶³、⁴⁶⁴、⁴⁶⁵、⁴⁶⁶、⁴⁶⁷、⁴⁶⁸、⁴⁶⁹、⁴⁷⁰、⁴⁷¹、⁴⁷²、⁴⁷³、⁴⁷⁴、⁴⁷⁵、⁴⁷⁶、⁴⁷⁷、⁴⁷⁸、⁴⁷⁹、⁴⁸⁰、⁴⁸¹、⁴⁸²、⁴⁸³、⁴⁸⁴、⁴⁸⁵、⁴⁸⁶、⁴⁸⁷、⁴⁸⁸、⁴⁸⁹、⁴⁹⁰、⁴⁹¹、⁴⁹²、⁴⁹³、⁴⁹⁴、⁴⁹⁵、⁴⁹⁶、⁴⁹⁷、⁴⁹⁸、⁴⁹⁹、⁵⁰⁰、⁵⁰¹、⁵⁰²、⁵⁰³、⁵⁰⁴、⁵⁰⁵、⁵⁰⁶、⁵⁰⁷、⁵⁰⁸、⁵⁰⁹、⁵¹⁰、⁵¹¹、⁵¹²、⁵¹³、⁵¹⁴、⁵¹⁵、⁵¹⁶、⁵¹⁷、⁵¹⁸、⁵¹⁹、⁵²⁰、⁵²¹、⁵²²、⁵²³、⁵²⁴、⁵²⁵、⁵²⁶、⁵²⁷、⁵²⁸、⁵²⁹、⁵³⁰、⁵³¹、⁵³²、⁵³³、⁵³⁴、⁵³⁵、⁵³⁶、⁵³⁷、⁵³⁸、⁵³⁹、⁵⁴⁰、⁵⁴¹、⁵⁴²、⁵⁴³、⁵⁴⁴、⁵⁴⁵、⁵⁴⁶、⁵⁴⁷、⁵⁴⁸、⁵⁴⁹、⁵⁵⁰、⁵⁵¹、⁵⁵²、⁵⁵³、⁵⁵⁴、⁵⁵⁵、⁵⁵⁶、⁵⁵⁷、⁵⁵⁸、⁵⁵⁹、⁵⁶⁰、⁵⁶¹、⁵⁶²、⁵⁶³、⁵⁶⁴、⁵⁶⁵、⁵⁶⁶、⁵⁶⁷、⁵⁶⁸、⁵⁶⁹、⁵⁷⁰、⁵⁷¹、⁵⁷²、⁵⁷³、⁵⁷⁴、⁵⁷⁵、⁵⁷⁶、⁵⁷⁷、⁵⁷⁸、⁵⁷⁹、⁵⁸⁰、⁵⁸¹、⁵⁸²、⁵⁸³、⁵⁸⁴、⁵⁸⁵、⁵⁸⁶、⁵⁸⁷、⁵⁸⁸、⁵⁸⁹、⁵⁹⁰、⁵⁹¹、⁵⁹²、⁵⁹³、⁵⁹⁴、⁵⁹⁵、⁵⁹⁶、⁵⁹⁷、⁵⁹⁸、⁵⁹⁹、⁶⁰⁰、⁶⁰¹、⁶⁰²、⁶⁰³、⁶⁰⁴、⁶⁰⁵、⁶⁰⁶、⁶⁰⁷、⁶⁰⁸、⁶⁰⁹、⁶¹⁰、⁶¹¹、⁶¹²、⁶¹³、⁶¹⁴、⁶¹⁵、⁶¹⁶、⁶¹⁷、⁶¹⁸、⁶¹⁹、⁶²⁰、⁶²¹、⁶²²、⁶²³、⁶²⁴、⁶²⁵、⁶²⁶、⁶²⁷、⁶²⁸、⁶²⁹、⁶³⁰、⁶³¹、⁶³²、⁶³³、⁶³⁴、⁶³⁵、⁶³⁶、⁶³⁷、⁶³⁸、⁶³⁹、⁶⁴⁰、⁶⁴¹、⁶⁴²、⁶⁴³、⁶⁴⁴、⁶⁴⁵、⁶⁴⁶、⁶⁴⁷、⁶⁴⁸、⁶⁴⁹、⁶⁵⁰、⁶⁵¹、⁶⁵²、⁶⁵³、⁶⁵⁴、⁶⁵⁵、⁶⁵⁶、⁶⁵⁷、⁶⁵⁸、⁶⁵⁹、⁶⁶⁰、⁶⁶¹、⁶⁶²、⁶⁶³、⁶⁶⁴、⁶⁶⁵、⁶⁶⁶、⁶⁶⁷、⁶⁶⁸、⁶⁶⁹、⁶⁷⁰、⁶⁷¹、⁶⁷²、⁶⁷³、⁶⁷⁴、⁶⁷⁵、⁶⁷⁶、⁶⁷⁷、⁶⁷⁸、⁶⁷⁹、⁶⁸⁰、⁶⁸¹、⁶⁸²、⁶⁸³、⁶⁸⁴、⁶⁸⁵、⁶⁸⁶、⁶⁸⁷、⁶⁸⁸、⁶⁸⁹、⁶⁹⁰、⁶⁹¹、⁶⁹²、⁶⁹³、⁶⁹⁴、⁶⁹⁵、⁶⁹⁶、⁶⁹⁷、⁶⁹⁸、⁶⁹⁹、⁷⁰⁰、⁷⁰¹、⁷⁰²、⁷⁰³、⁷⁰⁴、⁷⁰⁵、⁷⁰⁶、⁷⁰⁷、⁷⁰⁸、⁷⁰⁹、⁷¹⁰、⁷¹¹、⁷¹²、⁷¹³、⁷¹⁴、⁷¹⁵、⁷¹⁶、⁷¹⁷、⁷¹⁸、⁷¹⁹、⁷²⁰、⁷²¹、⁷²²、⁷²³、⁷²⁴、⁷²⁵、⁷²⁶、⁷²⁷、⁷²⁸、⁷²⁹、⁷³⁰、⁷³¹、⁷³²、⁷³³、⁷³⁴、⁷³⁵、⁷³⁶、⁷³⁷、⁷³⁸、⁷³⁹、⁷⁴⁰、⁷⁴¹、⁷⁴²、⁷⁴³、⁷⁴⁴、⁷⁴⁵、⁷⁴⁶、⁷⁴⁷、⁷⁴⁸、⁷⁴⁹、⁷⁵⁰、⁷⁵¹、⁷⁵²、⁷⁵³、⁷⁵⁴、⁷⁵⁵、⁷⁵⁶、⁷⁵⁷、⁷⁵⁸、⁷⁵⁹、⁷⁶⁰、⁷⁶¹、⁷⁶²、⁷⁶³、⁷⁶⁴、⁷⁶⁵、⁷⁶⁶、⁷⁶⁷、⁷⁶⁸、⁷⁶⁹、⁷⁷⁰、⁷⁷¹、⁷⁷²、⁷⁷³、⁷⁷⁴、⁷⁷⁵、⁷⁷⁶、⁷⁷⁷、⁷⁷⁸、⁷⁷⁹、⁷⁸⁰、⁷⁸¹、⁷⁸²、⁷⁸³、⁷⁸⁴、⁷⁸⁵、⁷⁸⁶、⁷⁸⁷、⁷⁸⁸、⁷⁸⁹、⁷⁹⁰、⁷⁹¹、⁷⁹²、⁷⁹³、⁷⁹⁴、⁷⁹⁵、⁷⁹⁶、⁷⁹⁷、⁷⁹⁸、⁷⁹⁹、⁸⁰⁰、⁸⁰¹、⁸⁰²、⁸⁰³、⁸⁰⁴、⁸⁰⁵、⁸⁰⁶、⁸⁰⁷、⁸⁰⁸、⁸⁰⁹、⁸¹⁰、⁸¹¹、⁸¹²、⁸¹³、⁸¹⁴、⁸¹⁵、⁸¹⁶、⁸¹⁷、⁸¹⁸、⁸¹⁹、⁸²⁰、⁸²¹、⁸²²、⁸²³、⁸²⁴、⁸²⁵、⁸²⁶、⁸²⁷、⁸²⁸、⁸²⁹、⁸³⁰、⁸³¹、⁸³²、⁸³³、⁸³⁴、⁸³⁵、⁸³⁶、⁸³⁷、⁸³⁸、⁸³⁹、⁸⁴⁰、⁸⁴¹、⁸⁴²、⁸⁴³、⁸⁴⁴、⁸⁴⁵、⁸⁴⁶、⁸⁴⁷、⁸⁴⁸、⁸⁴⁹、⁸⁵⁰、⁸⁵¹、⁸⁵²、⁸⁵³、⁸⁵⁴、⁸⁵⁵、⁸⁵⁶、⁸⁵⁷、⁸⁵⁸、⁸⁵⁹、⁸⁶⁰、⁸⁶¹、⁸⁶²、⁸⁶³、⁸⁶⁴、⁸⁶⁵、⁸⁶⁶、⁸⁶⁷、⁸⁶⁸、⁸⁶⁹、⁸⁷⁰、⁸⁷¹、⁸⁷²、⁸⁷³、⁸⁷⁴、⁸⁷⁵、⁸⁷⁶、⁸⁷⁷、⁸⁷⁸、⁸⁷⁹、⁸⁸⁰、⁸⁸¹、⁸⁸²、⁸⁸³、⁸⁸⁴、⁸⁸⁵、⁸⁸⁶、⁸⁸⁷、⁸⁸⁸、⁸⁸⁹、⁸⁹⁰、⁸⁹¹、⁸⁹²、⁸⁹³、⁸⁹⁴、⁸⁹⁵、⁸⁹⁶、⁸⁹⁷、⁸⁹⁸、⁸⁹⁹、⁹⁰⁰、⁹⁰¹、⁹⁰²、⁹⁰³、⁹⁰⁴、⁹⁰⁵、⁹⁰⁶、⁹⁰⁷、⁹⁰⁸、⁹⁰⁹、⁹¹⁰、⁹¹¹、⁹¹²、⁹¹³、⁹¹⁴、⁹¹⁵、⁹¹⁶、⁹¹⁷、⁹¹⁸、⁹¹⁹、⁹²⁰、⁹²¹、⁹²²、⁹²³、⁹²⁴、⁹²⁵、⁹²⁶、⁹²⁷、⁹²⁸、⁹²⁹、⁹³⁰、⁹³¹、⁹³²、⁹³³、⁹³⁴、⁹³⁵、⁹³⁶、⁹³⁷、⁹³⁸、⁹³⁹、⁹⁴⁰、⁹⁴¹、⁹⁴²、⁹⁴³、⁹⁴⁴、⁹⁴⁵、⁹⁴⁶、⁹⁴⁷、⁹⁴⁸、⁹⁴⁹、⁹⁵⁰、⁹⁵¹、⁹⁵²、⁹⁵³、⁹⁵⁴、⁹⁵⁵、⁹⁵⁶、⁹⁵⁷、⁹⁵⁸、⁹⁵⁹、⁹⁶⁰、⁹⁶¹、⁹⁶²、⁹⁶³、⁹⁶⁴、⁹⁶⁵、⁹⁶⁶、⁹⁶⁷、⁹⁶⁸、⁹⁶⁹、⁹⁷⁰、⁹⁷¹、⁹⁷²、⁹⁷³、⁹⁷⁴、⁹⁷⁵、⁹⁷⁶、⁹⁷⁷、⁹⁷⁸、⁹⁷⁹、⁹⁸⁰、⁹⁸¹、⁹⁸²、⁹⁸³、⁹⁸⁴、⁹⁸⁵、⁹⁸⁶、⁹⁸⁷、⁹⁸⁸、⁹⁸⁹、⁹⁹⁰、⁹⁹¹、⁹⁹²、⁹⁹³、⁹⁹⁴、⁹⁹⁵、⁹⁹⁶、⁹⁹⁷、⁹⁹⁸、⁹⁹⁹、¹⁰⁰⁰、¹⁰⁰¹、¹⁰⁰²、¹⁰⁰³、¹⁰⁰⁴、¹⁰⁰⁵、¹⁰⁰⁶、¹⁰⁰⁷、¹⁰⁰⁸、¹⁰⁰⁹、¹⁰¹⁰、¹⁰¹¹、¹⁰¹²、¹⁰¹³、¹⁰¹⁴、¹⁰¹⁵、¹⁰¹⁶、¹⁰¹⁷、¹⁰¹⁸、¹⁰¹⁹、¹⁰²⁰、¹⁰²¹、¹⁰²²、¹⁰²³、¹⁰²⁴、¹⁰²⁵、¹⁰²⁶、¹⁰²⁷、¹⁰²⁸、¹⁰²⁹、¹⁰³⁰、¹⁰³¹、¹⁰³²、¹⁰³³、¹⁰³⁴、¹⁰³⁵、¹⁰³⁶、¹⁰³⁷、¹⁰³⁸、¹⁰³⁹、¹⁰⁴⁰、¹⁰⁴¹、¹⁰⁴²、¹⁰⁴³、¹⁰⁴⁴、¹⁰⁴⁵、¹⁰⁴⁶、¹⁰⁴⁷、¹⁰⁴⁸、¹⁰⁴⁹、¹⁰⁵⁰、¹⁰⁵¹、¹⁰⁵²、¹⁰⁵³、¹⁰⁵⁴、¹⁰⁵⁵、¹⁰⁵⁶、¹⁰⁵⁷、¹⁰⁵⁸、¹⁰⁵⁹、¹⁰⁶⁰、¹⁰⁶¹、¹⁰⁶²、¹⁰⁶³、¹⁰⁶⁴、¹⁰⁶⁵、¹⁰⁶⁶、¹⁰⁶⁷、¹⁰⁶⁸、¹⁰⁶⁹、¹⁰⁷⁰、¹⁰⁷¹、¹⁰⁷²、¹⁰⁷³、¹⁰⁷⁴、¹⁰⁷⁵、¹⁰⁷⁶、¹⁰⁷⁷、¹⁰⁷⁸、¹⁰⁷⁹、¹⁰⁸⁰、¹⁰⁸¹、¹⁰⁸²、¹⁰⁸³、¹⁰⁸⁴、¹⁰⁸⁵、¹⁰⁸⁶、¹⁰⁸⁷、¹⁰⁸⁸、¹⁰⁸⁹、¹⁰⁹⁰、¹⁰⁹¹、¹⁰⁹²、^{1093</sup}

が設置されている。基板10の上端には、凸
凹
口部と口部11と口部12と口部13と
スタイルドローブ15が空かれており、前記凸口部
と口部11がONされると前記口部15に凸口部が
印加されて、基板10内にターゲット放電が生起
される様になっている。

基板10の上端部には、ガス導入管が接続
されており、ガスボンベ16, 17, 18より各々
のポンベ内のガスが必要時に基板10内に導
入される様になっている。19, 20, 21は各々
フローノータでひってガスの流量を感知する為
のノータであり、又、22, 23, 24はニードル
バルブ、25, 26, 27は流量調節バルブ、28は
助バルブである。

又、基板10の下端部はノインバルブ29
を介して排気装置（図示されていない）に接続
する。

基板10を固定部材12に固定したら、ノ
インバルブ29を全開して基板10内の空気
を排気して、真空度 $\approx 10^{-3}$ torr 程度にする。
基板10内が所定の真空度に達した後、ヒー
タ-13を点火して基板10を加熱し所定温度
に達したら、その温度に保つ。

次に助バルブ28を全開し、はいてガスボ
ンベ16のニードルバルブ22及びガスボンベ
17のニードルバルブ23を全開する。ガスボ
ンベ16はArガス用であり、ガスボンベ17は
-Siを形成する為の原料用であって、例えば、
SiH₄, Si_xH_y, Si_xH_y又は、それ等の混合物
等が貯蔵されている。又、ポンベ18は必要に
応じて-Si系先導電極中に導入する不純物を
生成する為の原料用であって、PH₃, P_xH_y,
D_xH_y等のロイカイド等。

されている。3へは、基板10内の真空度を保
る為のバルブである。

第3回のグロー放電装置を使用して、凸口11
上に所望特性の-Si系先導電極を形成するに
は、先ず、所定の前処理を施した基板10
を前処理面を上面にして固定部材12に固定す
る。

基板10の表面を前処理するには、浴槽、実
施されている方法、例えば、アルカリ又は酸
による化学的処理法が採用される。又、ある程
度前処理した後基板10内に設置し、その上
に-Si系先導電極を形成する前にグロー放電
処理を行っても良い。この場合、基板10の前
処理処理から-Si系先導電極形成迄同一系内
で行うことが出来るので、前処理した基板面に
汚物や不純物が付着するのを避けることが出来
る。

その後ガスボンベ16及び17の流量調節バル
ブ25, 26を、フローノータ19及び20を見乍
ら、徐々に開口し、基板10内にArガス及び
例えば、SiH₄ガスを導入する。この時Arガスは
必ずしも貯するものではなく、SiH₄ガスのみ
入しても良い。ArガスとSiH₄ガスを導入する場
合、その量的割合は、所望に従って決定される
が、通常の場合、Arガスに対してSiH₄ガスが10
Vol%以上とされる。又、Arガスの代りにHeガ
スを使用しても良い。

基板10内に、ポンベ16, 17よりガスが
導入された時点において、ノインバルブ29を
閉鎖して、所定の真空度、通常の場合は、-Si
を形成する為の原料ガス圧で $10^{-3} \sim 3000$ Pa保
つ。次いで、基板10外に空かれた今。バシ
タンスタイルの凸口15に凸口部14に上

り所定圧度、浴槽の場合は 0.2 ~ 30 NH₃ の
亜塩酸を加えてグロー放電を基板面 10 内に及
すと、例えば、SiH₄ ガスが分解して、基板
上に Si が蒸着されて -Si 層が形成される。

形成される -Si 系光導電層中に不純物を導
入する場合には、ポンペ 1 はより不純物生成用の

ガスを、-Si 系光導電層形成時に基板面 10
内に導入してやれば良い。この場合、焼却炉
バルブ 18 を適当に調節することにより、ポン
ペ 1 はよりの基板面 10 へのガスの導入量を適
切に制御することが出来るので、形成される

-Si 系光導電層中に導入される不純物の量を
任意に制御することが可能、更に、-Si 系光導
電層の好み方向に不純物の量を変化させること
も容易に成し得る。

第 3 図に示されるグロー放電蒸着装置について

基板層として有効な特性を有する -Si 系光導
電層が形成される。-Si 系光導電層形成時に基板面 10
内に導入される不純物の量を任意に制御する
方法は、スパッターリング法によって、本
発明の電子写真用光体を製造する為の装置の一
つを示す模式的説明図である。

31 は蒸着炉であって、内部には、-Si 系
光導電層を形成する為の基板 32 が電気絕縁性
の固定部材 33 に固定されて所定位臍に設置さ
れている。基板 32 の下方には、基板 32 を加
熱する為のヒーター 34 が配設され、上方には、
所定間隔を設けて基板 32 と対向する位置に多
結晶又は单結晶シリコンターゲット 35 が配設
されている。

基板 32 とシリコンターゲット 35 間には、
高周波印加板 36 によって、高周波が印加される
様になっている。又、蒸着炉 31 には、ポンペ

11
frequency 附图 54-86381(1)
では、RF (radio frequency) コイルタイプ
グロー放電法が採用されているが、この他、RF
二極タイプ、DC 二極タイプ等のグロー放電法
も本発明において採用される。又、グロー放電
の為の電圧は、蒸着炉 10 の外に設けても良い
し又蒸着炉 10 の内に設けても良い。

本発明において、有効とされるグロー放電を
得る為には、電流密度を 0.1 ~ 1.0 A/cm² とし
た AC 又は DC 電流とするのが良く、又、充分
なパワーを得る為には 300 ~ 5000 V の電圧に加
算されるのが良い。

形成される -Si 系光導電層の特性は成長時
の基板温度に大きく依存するのでその制御は確
密に行うのが好ましい。本発明においては基板
温度を通常は 50 ~ 350 ℃、好適には 100 ~
200 ℃の範囲とすることによって、電子写真用光
40

37, 38 が各々、焼却炉バルブ 39, 40、フ
ローノータ 41, 42、ニードルバルブ 43, 44、
バルブ 45  を介して接続さ
れており、ポンペ 37, 38 より必要時に蒸着炉
31 内にガスが導入される様になっている。

今、第 4 図の装置を用いて、基板 32 上に
-Si 系光導電層を形成するには、先ず、蒸着
炉 31 内の空気を矢印 B で示す如く、適当な排
気装置を使用して排気して所定の真空度にする。
次に、ヒーター 34 を点火して基板 32 を所定
の温度まで加熱する。スパッターリング法によ
って -Si 系光導電層を形成する場合、この基
板 32 の加熱温度は、通常 50 ~ 350 ℃、好適
には 100 ~ 200 ℃とされる。この基板温度は、
-Si 層の成長速度、層の構造、ガラスの存否
等を左右し、形成された -Si 層の物性を決定

する一見似てゐるので充分なる印口が必要である。又、基板口口に、 α -Si 印の形成時に、一定に保持しても良いし、又 α -Si 印の成長と共に上昇又は下降又は上下させても良い。例えば、

α -Si 印の形成初期においては、比較的低い印圧 T₁ に基板回転を保ち、 α -Si 印がある程度成長したら T₁ より高い印圧 T₂ まで基板回転を上昇させながら α -Si 印を形成し、 α -Si 印形成終期には再び T₁ より低い印圧 T₁ に基板回転を下げる等して、 α -Si 系先導印を形成することが出来る。この様にすることによって、 α -Si 系先導印の電気的・光学的性質を印厚方向に段階的に変化させることが出来る。

又、 α -Si は、その印成長速度が、他の、例えは、Se 等に比べて遅いので、形成する印厚が厚くなると印形成初期に形成された α -Si (基

板口に近い α -Si) は、印形成終了迄の間に、印形成初期の特性を実現させる事が充分可能となるので、印の印み方向に一般を特徴を有する α -Si 印を形成するには印形成開始から印形成終了迄に亘って基板回転を上昇させ乍ら印形成するのが望ましい。

次に、基板 32 が所定の回転に加熱されたことを感知した後、ノインバルブ 46、 $\frac{1}{2}$ バルブ 45、ニードルバルブ 43, 44 を全開する。次いでノインバルブ 46 を開放しながらポンベ 38 より、H₂ガスを蒸留管 31 内に所定の真空度に下がるまで導入し、その真空度に保つ。

既いて、淀屋均流バルブ 39 を開いて、ポンベ 38 より Ar ガスを蒸留管 31 内に所定の真空度に下がるまで導入し、その真空度に保つ。この場合の、H₂ガス及び Ar ガスの蒸留管 31 内へ

よりスパッターリング法を採用しても良い。高周波印加によるスパッターリング法においては、その周波数は本発明の場合、通常 0.2 ~ 3.0 MHz が適切には 5 ~ 20 MHz とされ、又、放電区段密度は通常 0.1 ~ 1.0 A/cm²、好適には 1 ~ 5 A/cm² とされるのが望ましい。又、充分なパワーを得る為には 300 ~ 5000 V の電圧に印加されるのが良い。

スパッターリング法によって、本発明の電子束高感光体を製造する際の α -Si 印の成長速度は、主に基板温度及び放電条件によって決定されるものであって、形成された印の性質を左右する大きな要因の一つである。本発明の目的を達成する為の α -Si 印の成長速度は、通常の場合 0.5 ~ 100 Å/sec、好適には 1 ~ 50 Å/sec と各ガスの組合せにより。

蒸留管 31 内に、ポンベ 37, 38 より所定の真空度になるまで、Ar ガス及び H₂ガスが導入された後、高周波印加 36 により、所定の周波数及び印圧で、基板 32 と~~凸~~シリコンターダー~~ト~~ト 35 間に高周波を印加して放電させ、生じた Ar イオンで~~凸~~シリコンターダー~~ト~~トの Si をスパッターリングし、基板 32 上に α -Si 印を形成する。

第 4 図の説明においては、高周波放電によるスパッターリングはアムスカ、即ち高周波印加に

スピアーリング法に決いてもグロー放電法と同様に不均一のドーピングによって形成される。-Si 素子導入口をの直内にはφ寸に切立することが出来る。不均一の導入法は、スピアーリング法に決いてもグロー放電法と同様である。例えば、PH₃、P₂H₆、B₂H₆、毎の如きガス状四で。-Si 領域時に導入口 31 内に導入して、-Si 領域中に P 又は B を不均一としてドーピングする。この他、又、形成された -Si 領域不均一をイオンインプランテーション法によって導入しても良い。この場合、-Si 領域の導入に良面層を特定の伝導性に容易に制御することが出来るので、例えば、特公昭 49-6223 号公報に記載されている如き電子写真用光体の荷保持層の形成が極めて容易に出来、又、その特性を任意に制御出来るので好適である。

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。
40

ポンペ 17 のニードルバルブ 23 を全開した後、
25
飛出導管バルブ 24 及び 26 を徐々に開いて、ポンペ 16 より Ar ガスを、ポンペ 17 より SiH₄ ガスを導管 10 内に導入した。この時、メインバルブ 29 を開いて導管 10 内の真空度が約 0.75 torr に保持される様にした。

次いで、高周波電源 14 のスイッチを ON にして、電圧 1.5 時間に 1.356 MHz の高周波を印加してグロー放電を起し、アルミニウム基板上に -Si 領域を形成した。この時のグロー放電電圧は約 5 mA/cm² で電圧は 2000 V であった。又、この時の -Si 領域の成長速度は、約 4 Å/sec であつて、1.5 時間高周波を行い、アルミニウム基板上に 20 μm の -Si 領域を形成した。この様にして作成した電子写真用光体を、導管終了後、メイン

実施例 1

図 3 図に示す凹凸を用い、以下の様にして本発明の電子写真用光体を作成し、西側形成処理を経て西側出しを行つた。

1 g の NaOH なる溶液を用いて裏面処理を行い、充分水洗し乾燥させて表面を酸化した厚さ 1 mm、大きさ 1.0 cm × 1.0 cm のアルミニウム基板を用意して、グロー放電導管 10 内の所定位置に約 1.2 の所定位置にヒーター 13 とは約 1.0 cm 程度離して堅固に固定した。

次いで、メインバルブ 29 を全開して導管 10 内の空気を排気し、約 5×10^{-3} torr の真空度にした。その後ヒーター 13 を点火してアルミニウム基板を均一に加熱して 150 ℃ に上昇させ、この温度に保つた。その後、補助バルブ 28 を全開し、引抜いてポンペ 16 のニードルバルブ 22、
48

バルブ 22、23 を閉じ、代りにバルブ 30 を開いて導管 10 内の真空を破り、外部に取り出した。この電子写真用光体に、暗巾に於いてロジック電圧 5500 V でコロナ放電を -Si 素子導入部表面に行い、次いで 15 lux·sec の露光にて西側露出を行つて、露光層を形成し、露光層をカスクード法により④所せられたトナーで定位して露写版上に露写・定位したところ定位力がなく西側定位が得られた。

この様な西側形成処理を施すと、前記電子写真用光体にはしこの電子写真用光体の耐久性に対して試験したところ、1 万枚目の露写版上に初られた西側も堅めて良好であつて、一枚目の露写版上の西側と比べても何等差違はない、この電子写真用光体がコロナイオン性、耐久性、クリーニング性に優れており、耐久性に富んでいることが実

匹された。尚、クリーニング法としてはブレードクリーニングを採用し、ブレードはウレタンゴムで被覆したものを使用した。

次に上記の電子写真用光体に対して、空中で電圧 6000V で \oplus コロナ放電を出し、次いで $15\text{Pa}\times 10^6$ の充満で西側曝光を行い、前記の \ominus コロナ放電を均して西側出しをした時と同様の条件下で西側出しを行つたところ、被られた遮写紙上に西側の凸部は \ominus コロナ帯の場合はより低下していた。

この実験から、本実施例で得た電子写真用光体には荷電属性の依存性が認められた。

実施例2

実施例1と同様を条件及び手順によつて、アルミニウム基板上に $20\mu\text{m}$ の $\alpha-\text{Si}$ 層を形成した後遮蔽部 10 外に取り出し、 $\alpha-\text{Si}$ 層上にポリカーボネート 51

1% の NaOH なる溶液を用いて表面処理を行い、充分水洗し乾燥させて表面を酸化した厚さ 1mm 、大きさ $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ のアルミニウム基板を用意して、クローコロナ放電遮蔽部 10 内の所定位にある固定部 12 の所定位にヒーター 13 とは約 10mm 程度離して堅固に固定した。

次いで、メインバルブ 29 を全開して遮蔽部 10 内の空気を排氣し、約 $5 \times 10^{-3}\text{ torr}$ の真空度にした。その後ヒーター 13 を点火して、アルミニウム基板を均一に加熱して 150°C に上昇させ、この温度に保つた。その後、補助バルブ 28 を全開し、引抜いてポンベ 16 のニードルバルブ 22 、ポンベ 17 のニードルバルブ 23 を全開した後、
遮蔽部 10 の $\frac{25}{26}$ を徐々に開いて、ポンベ 16 よりア₂ガスを、ポンベ 17 より SiH_4 ガスを遮蔽部 10 内に入れた。この時、 SiH_4 ガスの流量が 10 vol\% となるように調節して作ら遮蔽部 10 内に B_2H_6 ガスを導入した。この時もメインバルブ 29 を全開して遮蔽部 10 内の真空度を 0.75 torr に保持した。

次いで、高周波放電 14 のスイッチを ON にして、電圧 15 間に 135.6 MHz の高周波を印加してクローコロナ放電を起し、アルミニウム基板上に $\alpha-\text{Si}$ 層を形成した。この時のクローコロナ放電の電圧は 5 ~ 10V で電圧は 1500V でなつた。又、この時 SiH_4/Ar での電圧は 1500V でなつた。

実施例3

実施例1と同様に、第3図に示す装置を用い、以下の様にして本発明の電子写真用光体を作成し、西側形成処理を用いて西側出しを行つた。

52

バルブ 29 を開いて遮蔽部 10 内の真空度が約 0.75 torr に保持される様にした。又、この場合、フローノータ 19 及び 20 を注視し乍ら、反応用バルブ 25 及び 26 を開いて、 SiH_4 ガスの流量が Ar ガスの流量の 10 vol\% となる様にした。

次に、ポンベ 18 のニードルバルブ 24 を開いて、その後、反応用バルブ 27 を徐々に開いて、その流量が SiH_4 ガスの流量の $5 \times 10^{-3}\text{ vol\%}$ となる様に調節して作ら遮蔽部 10 内に B_2H_6 ガスを導入した。この時もメインバルブ 29 を開いて遮蔽部 10 内の真空度を 0.75 torr に保持した。

次いで、高周波放電 14 のスイッチを ON にして、電圧 15 間に 135.6 MHz の高周波を印加してクローコロナ放電を起し、アルミニウム基板上に $\alpha-\text{Si}$ 層を形成した。この時のクローコロナ放電の電圧は 5 ~ 10V で電圧は 1500V でなつた。又、この時 SiH_4/Ar での電圧は 1500V でなつた。

54

合の α -Si 箔の表面温度は、約 200°C にし、15
時間曝露を行つて、アルミニウム基板上に 20μ
の α -Si 箔を形成した。この間にして作成した
電子写真用光体を、基板めうせ、マインバルブ29、
気圧調節バルブ25, 26, ニードルバルブ22,

23を開じ、代りにバルブ30を開いて基板10
内の真空を破り、外部に取り出した。この電子写
真用光体は、図中に於いて電圧 $\oplus 5500\text{V}$
で \oplus コロナ放電を α -Si 箔表面に於て行い、
次いで $2.0 \text{ lux}\cdot\text{sec}$ の露光量で西側曝光を行つて、
露せぬを形成し、露せぬをカスケード法により
 \oplus 所せられたトナーで現像して電子写真紙上に伝写・
定着したところ西側で鮮明な西側が得られた。

この結果を西側形成処理を逆戻し、めくら電子写真
用光体に於けるこの電子写真用光体の耐久性について
試験したところ、1万枚目の電子写真紙上に現された
55

西側も近めて見てもつけて、一枚目の電子写真紙上
の西側と比べても何等差違はなく、この電子写真紙
用光体が良しく耐久性に富んでいることが實証され
た。尚、クリーニング法としてはブレードクリー
ニアを採用し、ブレードはクレタンゴムで成形
したものを使用した。

次に、上記電子写真紙用光体に対して、途中で、電
源電圧 6000V の \oplus コロナ放電を施し、次いで
 $2.0 \text{ lux}\cdot\text{sec}$ の露光量で西側曝光を行つて西側
を形成した。この露せぬをカスケード法により \ominus
所せられたトナーを用いて現像し、次に電子写真紙上
に伝写・定着したところ、近めて鮮明な西側が得
られた。

この結果と先の結果から本実験例で得られた電
子写真紙用光体は、荷電極性に対する依存性がなく
両極性用光体の特性を具備していることが判つた。
56

実験例4

実験例3において、 B_2H_6 ガスの流量を SiH_4 ガス
の流量の $5 \times 10^{-4} \text{ vol\%}$ になる様に調整した他
は、実験例3と同様にしてアルミニウム基板上に
厚さ 20μ の α -Si 箔表面を形成して電子写
真用光体とした。

この電子写真用光体に対して、実験例3と同様の
条件及び手順で電子写真紙上に西側を形成したところ
 \oplus コロナ放電を行つて西側形成した方が \ominus コロナ
放電を行つて西側形成したよりも、その西側が優
れており、近めて鮮明であつた。

この結果より、本実験例で得られた電子写真紙
用光体には、荷電極性の依存性が認められた。而し、
その極性依存性は実験例1で得られた電子写真紙
用光体とは逆であつた。

実験例5

実験例4と同じ条件及び手順によつて、アル
ミニウム基板上に 20μ 厚の α -Si 箔を形成した
後、蒸着 10μ 外に取り出し、 α -Si 箔上にポリ
カーボネイト樹脂を乾燥後の厚さが 1.5μ となる
様に塗布して、電気的遮蔽層を形成して、電子写
真用光体を得た。この光体の遮蔽層表面に一次
帶電として、電源電圧 6000V で \oplus コロナ放電
を $2.0 \text{ lux}\cdot\text{sec}$ 同行つたところ、 $\oplus 2000\text{V}$ に帯電
した。次に、二次帶電として電源電圧 5500V
で \oplus コロナ放電を行うと同時に露光量 $15 \text{ lux}\cdot\text{sec}$
で西側曝光を行い、次いで屈光体表面を一様に全
面照射して露せぬを形成した。この露せぬをカス
ケード法によつて \oplus 所せられたトナーで現像し、
電子写真紙上に伝写定着したところ近めて西側の西側

☆ 貝殻 6

又内側に於いて、該凹口部を下記の第1表に示す
元寸法に随々変化させた以外は、又内側1と全く
同様の条件及び手順によつて試料を①～④で示さ
れる四子等高線図を作成し、又内側1と全く同
様の凸凹形成条件によつて、压電基板上に西側形成
を行つたところ下記の第1表に示す如き結果を得
た。

第1.又に示される結果からも判る如く、本発明の目的を達成するには、蒸留温度が50～350°Cの範囲で0～91度を形成する必要がある。

三 | 段

試料名		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
基板温度(℃)		50	100	150	200	250	300	350	400
伝 導 性 質 の 優 劣 性	耐 熱 性 能	+	x	△	△	△	x	x	x
	強 度 能 力	-	△	○	○	○	○	○	△

◎: 及 ○: 良 △: 文用上使用し得る。 ×: 不可
59

59

考覈例 8

実験例4に於いて、基板温度を下記の第3表に示す如きに細々変化させた以外は、実験例4と全く同様の条件及び手順によつて試料No.①～④で示される電子写真底光体を作成し、実験例4と全く同様の西版形成条件によつて、底写紙上に西版形成を行つたところ下記の第3表に示す如き結果を得た。

第3表に示される諸点からも何かる如く、本発明の目的を達成する
実施例の場合に於いても本発明の目的を達成する
には、基板温度が50～350℃の範囲でa-s1
層を形成する必要がある。

第3段

試料名		①	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	
基板温度(℃)		50	100	150	200	250	300	350	400
遮 寫 部 位 置 ○	右 △	△	○	○	○	○	○	△	×
遮 寫 部 位 置 ○	左 △	x	△	△	△	x	x	x	x

◎：低 ◎：高 ▲：立面上的開口面 ◎：不規則

卷八

以上内3に於いて、遮蔽面を下記の如く表に示す如に因々変化させた以外は、実内3と全く同様の条件及び手段によつて試験①～④で示される電子写真像を得て、実内3と全く同様の凸凹形成条件によつて、遮蔽面上に凸凹形成を行つたところ下記の如く表に示す如き結果を得た。

第2段に示される度合からも判かる様に、本実験の場合は於いても本発明の目的を達成するには、基板温度が50～55℃の範囲で0.31日を形成する必要がある。

અ 2 મ

試料心		③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	
基板温度(℃)		50	100	150	200	250	300	350	400
厚 度 公 差 規 定 の 目 標 値 の 設 定 方 法	±0.5	△	○	○	○	○	○	△	×
	±1.0	△	○	○	○	○	○	△	×
	±1.5	△	○	○	○	○	○	△	×

◎: 収 ○: 良 △: 実用上使用し得る。 ×: 不可
60

60

安內外？

第3図に示されるクロ-放電蒸着装置内に、肉厚2mmで大きさ $150\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ のアルミニウム製シリンダーを回転自在に設置し、該シリンダー内より、該シリンダーを加熱し得る板ヒーターを取り付けた。

次いで、メインバルブ29を全開して蒸気缸10内の空気を排気し、約 5×10^{-4} atmの真空度にした。その後ヒーター-13を点火しそれと同時にシリンドーを毎分3回転の速度で回転させてシリンドーを均一に加熱して150°Cに昇温させこの温度に保つた。その後、副助バルブ28を全開し、引抜いてポンベ16のニードルバルブ22、ポンベ17のニードルバルブ23を全開した後、吸込調節バルブ16及び17を依次に開いて、各

スを蒸気圧1.0内に導入した。この時、メインバルブ29を開放して、蒸気圧1.0内の真空度が約0.75 torrに保持される様にした。又、B1H₄ガスの流量がArガスの流量の1.0vol%になる様に調整した。

次に、サンペ1日のニードルバルブ24を全開した後、フロー-メータ21を圧縮し乍ら電圧調整バルブ27を徐々に開き、その電圧がB1H₄ガスの流量の1.0⁻¹ vol%になる様にして蒸気圧1.0内にB1H₄ガスを導入した。

この時にも、メインバルブ29を開放して蒸気圧1.0内の真空度が約0.75 torrに保持される様にした。

続いて、高周波印加14のスイッチをONにして、電圧1.5間に1356MHzの高周波を印加してクローラー放電を起し、シリンドー基板上に△-S1
63

の光子写真用光体に対してこの光子写真用光体の耐久性に対して試験したところ、1万枚目の伝写紙上に現られた西版も極めて良好であつて、一枚目の伝写紙上の西版と比べても何等差違はなく、この光子写真用光体が著しく耐久性に富んでいることが実証された。尚、クリーニング法としてはブレードクリーニングを採用し、ブレードはクレタンゴムで成膜したものを使用した。

次に上記の光子写真用光体に対して、圧中で電圧6000Vで④コロナ放電を起し、次いで20lux·secの光度で西版曝光を行い、前記の④コロナ放電を経て西版出しをした時と同様の条件で西版出しを行ったところ、現られた伝写紙上の西版の西版は④コロナ放電の場合より低下していた。

同を形成した。この時のクローラー放電の電圧は1500Vである。又、この場合の△-S1の成長速度は、約2.5Å/ $\frac{sec}{cm^2}$ にし、23時間威力を行つて、シリンドー基板上に20μmの△-S1を形成した。この様にして作成した

光子写真用光体を、蒸気終了後、メインバルブ29、電圧調整バルブ25, 26, ニードルバルブ22, 23を閉じ、代りにバルブ30を用いて蒸気圧1.0内の真空を抜り、外部に取り出した。この光子写真用光体に、暗中に於いて電圧5500Vで④コロナ放電を△-S1基板上表面に於け、次いで20lux·secの光度で西版曝光を行つて、西版を形成し、該西版をカスクード法により④希釈されたトナーで現像して伝写紙上に伝写・定着したところ極めて鮮明な西版が得られた。

この様を西版形成処理を繰返し、前記光子写真
64

には若干の依存性が認められた。

実施例10

実施例3に於いてB1H₄ガスの流量をSiH₄ガスの流量に対して1/4に変化させて、形成される△-S1の圧中ドーピングされる時の圧を下記の表4表に示す様に種々の値に調節した以外は、実施例3と同様の条件及び試料④~⑥で示される光子写真用光体を作成した。

これ等を使用して実施例3と同様の西版形成条件によつて伝写紙上に西版形成を行つたところ表4表に示す如きの結果を得た。これ等の結果からも明白に判る様に、实用的にも供される光子写真用光体としては△-S1の圧中に圧が10⁻¹~10⁻²atmosphereの範囲の圧でドーピングされることが望ましい。

又、焼口 5 mm の多結晶シリコンターケット 55

からは約 8.5 cm 口した。次いで、焼口 51 内の空気を排気し、約 1×10^{-3} torr の真空度にした。

その後ヒーター 3-4 を点火して基板を均一に加熱して 150°C に上昇させ、この温度に保つた。その後バルブ 45 を全開し、引抜いてポンベ 38 のニードルバルブ 44 を全開した後、焼口 51 のバルブ 40 を徐々に開いてメインバルブ 46 で焼口しながらポンベ 38 より H₂ガスを、焼口 51 の真空度が 5.5×10^{-4} torr になる段階にして焼口 51 内に導入した。

次いで、ニードルバルブ 43 を全開した後、焼口 51 のバルブ 39 をフローメータ 41 を通じて徐々に開き焼口 51 の真空度が 5×10^{-4} torr になる段階にして Ar ガスを焼口 51 内に導入した。

68

実験例 20

実験例 11 に於いて H₂ガスの代わり Ar ガスの波長に対して粗々変化させて、形成される a-Si 层中にドーピングされる H の量を下記の如きに示す様に粗々の値に割合した以外は、実験例 11 と同様の条件及び試料 A-51 で示される電子写真法光体を作成した。

これ等を使用して実験例 11 と同様の西似形条件によって伝写紙上に西似形を行つたところ第 5 図に示す如きの結果を得た。これ等の結果からも明白に判る様に、実用的にも供される電子写真法光体としては a-Si 层中に H が 10 ~ 40 atomic % の範囲の量でドーピングされることを要す。

参考

図 4 図

試料 A	Ⓐ	Ⓑ	Ⓒ	Ⓓ	Ⓔ
B のドーピング量 (atomic %)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	1
伝写紙の西似	○	○	○	○	×

Ⓐ: 良 Ⓑ: 普 Ⓒ: 不可

実験例 11

図 4 図に示す焼口を用い、以下の様にして本発明の電子写真法光体を作成し、西似形処理をして西似出しを行つた。

1 M の NaOH なる浴液を用いて表面処理を行い、充分水洗し乾燥させて表面を前处理した厚さ 1 mm、大きさ 10 cm × 10 cm のアルミニウム板上に平め約 1000 g の H を蒸着した基板を用意して焼口 51 内の所定位置にある固定部材 53 の所定位置ヒーター 3-4 とは約 10 cm 程度離して固定部材 53 にて固定した。

67

その後、高周波焼口 56 のスイッチを ON にして、アルミニウム基板と多結晶シリコンターケット間に 1356 MHz, 1 KV の高周波を加えて焼口を起させ、アルミニウム基板上に a-Si 層の形成を開始した。この時の a-Si 層の成長速度は約 2 nm/sec にて測定し、30 時間連続的に行つた。

その結果形成された a-Si 層の厚さは 20 μm であった。

この様にして作成した本発明の電子写真法光体に対して暗中で電圧 5500 V で DC ローラー放電を行い、次いで 15 lux·sec の光量で西似露光を行つて西似形を形成した。この時は露光をカスクード法により ④ に示されたトナーを用いて現像を行つた。次いで伝写紙上に伝写定着を行つたところ、ノーマルローラーの西似が得られた。

試料名	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
HOD-ビング番	5	10	15	25	30	40	50
転写像の画質	×	○	△	○	○	○	×

○:優 ○:良 △:実用上使用し得る ×:不可

第5表

実施例 2 1

実施例 1, 3 及び 4 で作成した電子写真感光体を、各々、温度 40°C, 湿度 90RH% の高温多湿環境気中に放置した。9.5 時間経過後、温度 23°C, 湿度 50RH% の常温気中に取り出してすぐに、各々の感光体に対して各々の実施例で行つた条件及び手順で転写紙上に画像形成を行つたところ、鮮明で良品質の画像が得られた。この結果から本発明の電子写真感光体が耐湿性の点に於いても極めて優れていることが実証された。

実施例 2 2

実施例 1 と全く同様にして作成した電子写真感

光体に対して、暗中に於いて電源电压 6000V でコロナ放電を行い、次いで 20 lux/sec の露光量で画像露光を行つて転写像を形成し、該転写像を、イソパラフィン系炭化水素溶剤に耐電性トナーを分散させた液体現像剤を使用して現像して、転写紙上に転写定着した。この様にして得られた転写紙上の画像は、極めて解像度が高く鮮明であつて、高品質であつた。

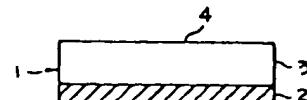
更に上記電子写真感光体の耐溶剤性(耐現象性)を試験する為に上記の画像形成プロセスを繰返し施し、先の転写紙上の画像と 1 万枚目の転写紙上の画像とを比較したところ、差違は全く見られず本発明の電子写真感光体が耐溶剤性に長けているのが実証された。尚感光体のクリーニング法としては、ブレードクリーニング法を適用し、クレタシゴムを成型したブレードを使用した。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図は、本発明の電子写真感光体の好適な実施態様の一例を示す模式的構成断面図、第 3 図及び第 4 図は本発明の電子写真感光体を製造する為の装置の一例を示す模式的説明図である。

1, 5 … 電子写真感光体，2, 6 … 支持体。
3, 7 … 光導電層，8 … 背面被覆層，4, 9 …
自由表面，10, 31 … 蒸着層，14, 36 …
高周波電源

第 1 図



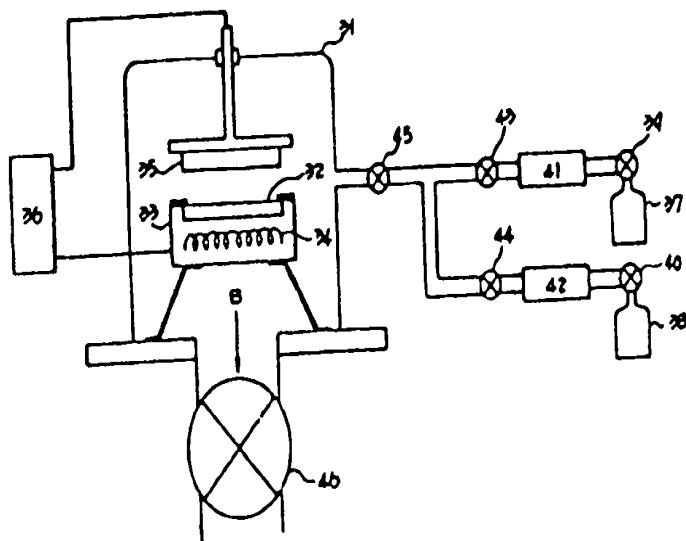
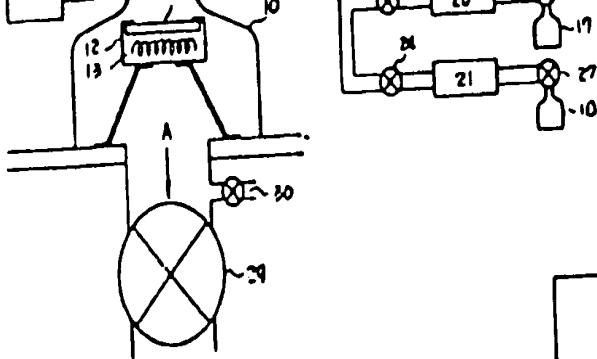
第 2 図



出版人 キヤノン株式会社

代理人 (6987)弁理士 九島敏一
近藤謙一
吉田義之

第4回



手続補正書(自免)

昭和53年5月15日

特許長官 鈴谷昌二

1. 事件の表示

昭和52年特許第 154020

2. 発明の名称

電子写真感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都大田区下丸子3-30-2

名前 (100) キヤノン株式会社

代表者 貿易部三郎



4. 代理人

住所 国146 東京都大田区下丸子3-30-2

キヤノン株式会社内(電話 758-2111)

氏名 (6107) 井川士九馬

5. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細を説明」の項

(2) 図面

6. 補正の内容

(1) 下表に示す通り打正又は補正する。

打正又は補正箇所	誤	正
1 第10頁第3行	50.0J	50.0K
2 第24頁第6行	1/1及び	1/1&U
3 " 第12行	電子写真	作成した電子写真
4 第20頁第11行	1/1n	1/1n
5 " "	奇数倍	奇数倍
6 " 第12行	1/1n	1/1n
7 第30頁第2行	23~60	30~100
8 第31頁第10行	明細の	明細の
9 第34頁第4行	表面被覆層は	表面被覆層は
10 " 第10行	グロー放電法	キヤバシタンク+アーチ放電法
11 第35頁第3行	電極15	電極15,19

訂正又は勘正箇所	因	正
12	○ 第 0行 開始セイ 19	開始セイ 19,19'
13	○ 第 12行 ニードル 00はニードル	00は
14	○ 第 13行 開始開閉バルブ	バルブ
15	第 36頁第 11行 開始印 10内に	開始印 10内の所定位印に
16	第 0 第 13行 行う	て印空を除くことなく
		行う
17	第 37頁第 8行 ニードルバルブ 2 1ルア 8 3	1ルア 8 3
18	○ 第 0行 ニードルバルブ 2 3バルブ 2 0	
19	○ 第 11行 原料用	原料ガス用
20	○ 第 15行 原料用	原料ガス用
21	第 38頁第 2行 7 23,26	7 23,23
22	○ 第 4行 SIH ₄ ガス	SIH ₄ ガス等UJ ₀ -S1形 及用の原料ガス
23	○ 第 5行 SIH ₄	副次原料
24	○ 第 6行 ARガスと SIH ₄ ガス ARガスを SIH ₄ ガス等 UJ ₀ -S1形及用の原料 ガスに置きして	
25	○ 第 8行 SIH ₄	副次原料
26	○ 第 9行 AR	AR
27	○ 第 10行 開始 19	開始 19,19'

訂正又は勘正箇所	因	正
28	第 0頁第 0行 バルブ 1 0	バルブ 8 0
29	第 10頁第 1行 ニードルカイブ	ニードルカイブ
30	○ 第 0行 二段カイブ	インダクションカイブ
31	第 12頁第 1行 開始開閉バルブ	バルブ
32	○ 第 2行 ニードルバルブ	流動開閉バルブ
33	○ 第 0行 ガルブ 0 3	助動バルブ 0 3
34	第 66頁第 0行 6 0, ベ	6 0, 助動バ
35	○ 第 0行 ニードルバルブ 6 3, 1ルア 8 0, 6 0	6 0
36	○ 第 10行 メインバルブ 6 0	メインバルブ 6 0 及び 開口調節バルブ 6 0
37	○ 第 13行 バルブ 9 0	バルブ 6 0
38	○ 第 16行 ペルブ 9 0より	ペルブ 9 0より
39	第 45頁第 18行 0-S1切替	0-S1切を
40	第 47頁第 7行 0-S1口	0-S1口
41	第 48頁第 1行 ニードルバルブ 2 8	バルブ 2 8
42	○ 第 2行 バルブ 2 5 及び 2 6	バルブ 2 2 及び 2 3
43	○ 第 8行 開始 1 3	1 3, 1 3'
44	○ 第 10行 開口調節ペルブ 2 5, 2 6	ペルブ 2 5, 2 6

訂正又は勘正箇所	因	正
45	第 50頁第 1行 ニードルバルブ 2 2	バルブ 2 2,
46	第 53頁第 12行 ニードルバルブ 2 2, バルブ 2 3,	
47	○ 第 13行 ニードルバルブ 2 3, バルブ 2 0	
48	○ 第 14行 1ルア 2 5 及び 2 6	バルブ 2 2 及び 2 3
49	第 54頁第 6行 1ルア 2 5 及び 2 6	バルブ 2 2 及び 2 3
50	○ 第 8行 ニードルバルブ 2 0	バルブ 2 2
51	○ 第 7行 開口調節バルブ 2 7	流動開閉バルブ 2 6
52	○ 第 13行 開始 1 3	1 3, 1 3'
53	第 55頁第 3行 1ルア 2 5, 2 6, ニードルバルブ 2 2, バルブ 2 3,	バルブ 2 2, 2 3, 2 6, バルブ 2 2,
54	○ 第 6行 2 0 を閉じ	2 0, 2 1 を閉じ
55	第 68頁第 13行 ニードルバルブ 2 2	バルブ 2 3
56	○ 第 14行 ニードルバルブ 2 3	バルブ 2 0
57	○ 第 15行 バルブ 1 0 及び 1 7	バルブ 2 2 及び 2 3
58	第 69頁第 6行 ニードルバルブ 2 0	バルブ 2 2
59	○ 第 8行 バルブ 2 2	バルブ 2 0
60	○ 第 13行 開始 1 3	1 3, 1 3'
61	第 70頁第 9行 バルブ 2 5, 2 6, ニードルバルブ 2 2,	バルブ 2 2, 2 3, 2 5

訂正又は勘正箇所	因	正
62	第 0頁第 8行 0 0 を閉じ	20, 21 を閉じ
63	第 68頁第 8行 の級バルブ	の級助動バルブ
64	○ 第 1行 ニードルバルブ 0 0 バルブ 0 0	
65	○ 第 8行 ルア 0 0 を	ルア 0 0 を
66	○ 第 12行 ニードルバルブ 0 8	バルブ 0 8
67	○ 第 18行 バルブ 8 0	バルブ 0 8

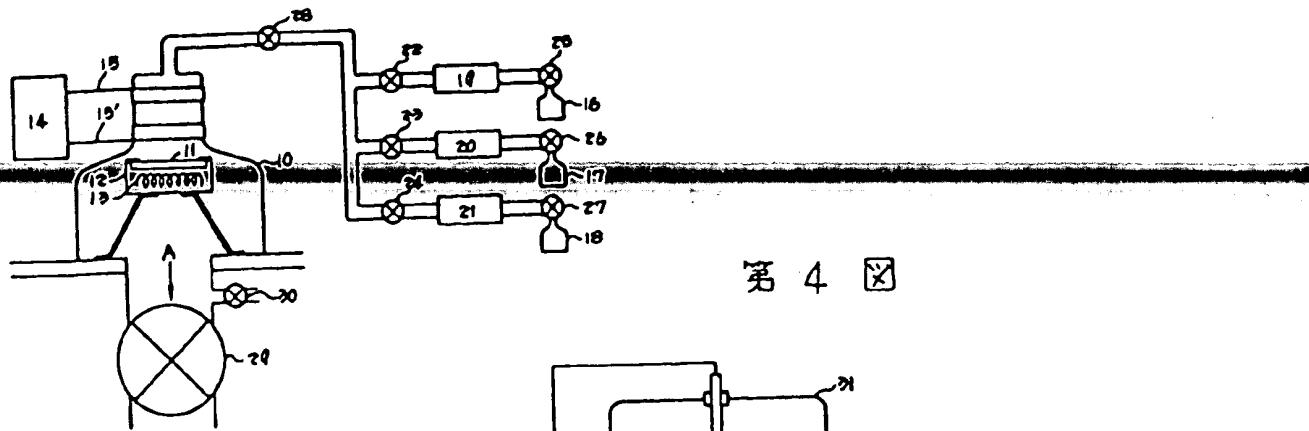
(2) 第 0 図を開けた通りに訂正する。

7. 例付各部の目録

第 8図及び第 9図を記載した図面

1 目

第3図



第4図

